

## **estado actual de los estudios sobre aditivos para hormigón en España (I. E. T. c. c.)**

**Dr. J. CALLEJA**

### **OBSERVACION**

*El contenido de este trabajo ha constituido la aportación española al estudio en común emprendido por un Subcomité de cuatro especialistas en el tema, representando a otros cuatro países: Bélgica, Gran Bretaña, Francia y España. Este Subcomité se formó en el seno del Grupo de Enlace para la Investigación del CEMBUREAU, y está en relación con el Subcomité sobre Reología, Retracción y Expansión del Cemento, perteneciente al Grupo de Trabajo para el Estudio de los Ensayos del Cemento y del Hormigón, del mencionado organismo internacional.*

0.— Se habla actualmente en España de los aditivos, como del “cuarto componente del hormigón” siendo los tres habituales el cemento, los áridos y el agua. Hasta el presente los aditivos han sido objeto de estudios de laboratorio, aunque poco numerosos. Su utilización práctica ha sido escasa y, en cualquier caso, nunca ha estado sometida a una normalización y a un control riguroso.

El desarrollo de la construcción en hormigón en los últimos años, la instalación de innumerables centrales distribuidoras de hormigón (“ready-mixed concrete”) y el interés de los constructores por mejorar el comportamiento del hormigón en algunos aspectos particulares (trabajabilidad, durabilidad, impermeabilidad, resistencia al hielo, hormigonado en tiempo frío, aceleración del fraguado y del endurecimiento —prefabricación del hormigón—, etc.), han llamado la atención sobre el “cuarto componente del hormigón”: los aditivos.

En consecuencia, han aparecido numerosos productos de adición, nacionales o extranjeros, con riesgo incluso de invadir el mercado.

Existe otro riesgo más temible: el de la utilización indiscriminada de los aditivos, sea cualitativa o cuantitativamente, dada la falta de una normalización e inclusive, en ocasiones, de una experimentación previa. El usuario no dispone entonces más que de indicaciones, que aunque responden al verdadero comportamiento del aditivo, forzosamente son muy generales y poco detalladas, pues no está previsto el agotar una casuística completa de utilización.

Estas son las razones que han inducido al I.E.T.c.c. a emprender una doble tarea: por una parte, la publicación de un manual sobre aditivos para hormigón (1); por otra, la elaboración de un anteproyecto de definiciones y de clasificación de los aditivos como base para una futura normalización (2). Al mismo tiempo, la difusión de los conocimientos sobre el empleo y la acción de los aditivos en el seno de la industria de la construcción, mediante conferencias seguidas de coloquios (3). Bien entendido que estas tareas, consideradas como las más urgentes por las razones mencionadas, no impiden la planificación del trabajo de investigación por los laboratorios, sobre todo en un futuro muy próximo.

1.- El manual sobre productos de adición, que con el título de “ADITIVOS PARA EL HORMIGON” ha sido redactado por J. CALLEJA, será probablemente impreso en el curso del presente año. El autor ha seguido las líneas generales de las publicaciones periódicas del Centro de Información de la Industria Cementera Belga sobre el mismo tema. Se ha dedicado una atención especial a los aspectos fisicoquímicos de la acción de los aditivos, con la idea de demostrar que no hay empirismo en esta acción y que, por el contrario, los mecanismos por los cuales actúan los aditivos, obedecen a las leyes fundamentales de la fisicoquímica; es decir, se trata de acciones previsibles y controlables.

Los grandes capítulos del manual son los siguientes:

0. Introducción.
1. Generalidades.
2. Modificadores del fraguado y del endurecimiento.  
Inhibidores.  
Retardadores.  
Aceleradores.  
El cloruro cálcico.
3. Plastificantes y fluidificantes.
4. Incluidores de aire.
5. Aditivos mixtos: Fluidificantes-incluidores de aire.
6. Espumantes.
7. Generadores de gas.
8. Aditivos mixtos de las clases anteriores.
9. Hidrófugos.
10. Endurecedores de superficie.
11. Productos para tratamientos del hormigón.

Los capítulos contienen diferentes puntos relativos a: Definición y Generalidades, Clasificación, Bases teóricas de la acción de los aditivos, Efectos prácticos, Naturaleza química, Condiciones de empleo, Ensayos, etc.

Se ha procurado especialmente exponer de una forma muy genérica lo que podría llamarse “la doctrina” de los aditivos, sin hacer mención particular y específica en ningún caso a productos comerciales.

2.- En lo referente al anteproyecto de definiciones y de clasificación de los aditivos se ha querido hacer una distinción entre los “aditivos para el hormigón” y los “aditivos contenidos en los cementos”, dada la distinta manera de utilizar unos y otros. Pero los criterios principales de clasificación han sido los basados en las acciones y en los efectos de los aditivos. Ambos criterios dan lugar a clasificaciones casi superponibles, según el esquema adjunto.

## **clasificación de los aditivos**

### **1. Por sus acciones**

#### **Grupo 1. Modificadores del fraguado y del endurecimiento.**

- 1.1. Inhibidores.
- 1.2. Retardadores.
- 1.3. Aceleradores.

#### **Grupo 2. Agentes tenso-activos.**

- 2.1. Fluidificantes.
  - 2.1.1. Humectantes.
  - 2.1.2. Dispersantes.
  - 2.1.3. Desgasificantes.
  - 2.1.4. Peptizantes.
    - 2.1.4.1. Defloculantes.
    - 2.1.4.2. Emulsificantes.
- 2.2. Incluidores de aire.
  - 2.2.1. Colectores.
  - 2.2.2. Espumantes.
- 2.3. Hidrófugos (“water-repellent agents”).

#### **Grupo 3. Modificadores de la estabilidad de volumen.**

- 3.1. Generadores de expansión.
- 3.2. Compensadores de retracción.

#### **Grupo 4. Impartidores de durabilidad.**

- 4.1. Frente a acciones físicas de origen térmico.
  - 4.1.1. Impartidores de la resistencia al hielo.
- 4.2. Frente a acciones físicas de origen mecánico.
  - 4.2.1. Modificadores de la adherencia.
- 4.3. Frente a acciones físico-químicas.
  - 4.3.1. Inhibidores de la corrosión metálica.
  - 4.3.2. Reductores de la reacción álcali-áridos.
  - 4.3.3. Reductores de ataques químicos en general.
- 4.4. Frente a acciones bioquímicas.
  - 4.4.1. Insecticidas y similares.

#### **Grupo 5. Generadores de gas.**

#### **Grupo 6. Impermeabilizantes (“water-proofing agents”).**

- 6.1. Incrustantes (Colmatantes).

#### **Grupo 7. Endurecedores de la superficie.**

#### **Grupo 8. Productos para el tratamiento del hormigón (“curing compounds”).**

## **clasificación de los aditivos**

### **2. Por sus efectos**

#### **Grupo 1. Modificadores del fraguado y del endurecimiento.**

- 1.1. Inhibidores.
- 1.2. Retardadores.
- 1.3. Aceleradores.

#### **Grupo 2. Modificadores de la reología de morteros y hormigones frescos.**

- 2.1. Plastificantes.
- 2.2. Fluidificantes.

#### **Grupo 3. Modificadores de la estabilidad de volumen.**

- 3.1. Generadores de expansión.
- 3.2. Compensadores de retracción.

#### **Grupo 4. Impartidores de la durabilidad.**

- 4.1. Frente a acciones físicas de origen térmico.
  - 4.1.1. Impartidores de la resistencia al hielo.
- 4.2. Frente a acciones físicas de origen mecánico.
  - 4.2.1. Modificadores de la adherencia.
- 4.3. Frente a acciones físico-químicas.
  - 4.3.1. Inhibidores de la corrosión metálica.
  - 4.3.2. Reductores de la reacción álcali-áridos.
  - 4.3.3. Reductores del ataque químico en general.
- 4.4. Frente a acciones bioquímicas.
  - 4.4.1. Insecticidas y similares.

#### **Grupo 5. Modificadores del contenido en aire.**

- 5.1. Desgasificantes.
- 5.2. Generadores de gas.
- 5.3. Generadores de espuma.

#### **Grupo 6. Modificadores de la penetrabilidad del agua.**

- 6.1. Impermeabilizantes ("water-proofing agents").
  - 6.1.1. Incrustantes (Colmatantes).
- 6.2. Hidrófugos ("water-repellent agents").
  - 6.2.1. De masa.
  - 6.2.2. De superficie.

#### **Grupo 7. Endurecedores de la superficie.**

- 7.1. Tratamientos.
  - 7.1.1. Fluatación.
  - 7.1.2. Silicatización.
  - 7.1.3. Ocratización.
- 7.2. Revestimientos.

#### **Grupo 8. Productos para el tratamiento del hormigón ("curing compounds").**

La única diferencia entre las dos clasificaciones se debe al hecho de que la acción tenso-activa es común a varios aditivos de acción diversa sobre el hormigón. De cada uno de los grupos y subgrupos se propone una definición, tal vez un tanto rigurosa, de acuerdo con lo que sigue.

#### *Aditivos para el hormigón*

Son sustancias naturales o productos artificiales que se añaden en pequeñas dosis al hormigón en el momento de su amasado, con objeto de conferir (o de modificar, generalmente en sentido favorable y por un efecto físico, químico o fisicoquímico) alguna o algunas propiedades, o un determinado comportamiento, bien sea del hormigón recién amasado, o bien del material ya fraguado y endurecido.

#### *Aditivos en los cementos*

Son sustancias naturales o productos artificiales que se añaden en pequeñas dosis a los cementos durante el proceso de fabricación de éstos, con el fin de conferir (o de modificar favorablemente por una acción física, química o fisicoquímica) alguna o algunas propiedades, o un determinado comportamiento de los conglomerantes, así como de los morteros y hormigones con ellos fabricados.

#### *Modificadores del fraguado y/o del endurecimiento*

Son sustancias o productos que, contenidos en los cementos y/o añadidos al hormigón, alteran el fraguado y/o el endurecimiento, en el sentido de inhibirlos, retardarlos o acelerarlos, con relación a la marcha normal de estos procesos en ausencia de tales modificadores.

#### *Inhibidores*

Son sustancias o productos que impiden de manera total o prácticamente total el fraguado y, por consiguiente, también el endurecimiento de los conglomerantes hidráulicos.

#### *Retardadores*

Son sustancias o productos que, generalmente contenidos en los cementos, y a veces añadidos al hormigón, retrasan por lo común el fraguado de los conglomerantes hidráulicos, en la medida adecuada para el más eficaz empleo práctico de estos materiales.

#### *Aceleradores*

Son sustancias o productos que, generalmente añadidos al hormigón, y raras veces contenidos en los cementos, adelantan el fraguado o el endurecimiento de los conglomerantes hidráulicos, y por lo común ambos procesos, en la medida precisa para determinados fines específicos relacionados con la utilización de estos materiales.

#### *Modificadores de la reología de morteros y hormigones frescos*

Son sustancias o productos que contenidos en los cementos y/o añadidos al hormigón mejoran directamente algunas características técnicas del material fresco, tales como la trabajabilidad (ductilidad, manejabilidad, docilidad, etc.), la cohesión y la homogeneidad, o indirectamente otras características técnicas del material endurecido, derivadas de aquellas, tales como la compacidad, la impermeabilidad, la resistencia mecánica, la estabilidad de volumen, la durabilidad, etc.

### *Plastificantes*

Son sustancias o productos generalmente sólidos pulverulentos finos que, contenidos en los cementos y/o añadidos al hormigón, modifican la reología del material fresco por un mecanismo físico-químico de retención de agua. Eventualmente algunos plastificantes pueden ejercer una acción química puzolánica a largo plazo.

### *Fluidificantes*

Son sustancias o productos tensoactivos que, generalmente añadidos al hormigón y más raras veces contenidos en los cementos, se disuelven o dispersan en el agua de amasado y modifican la reología del conglomerado fresco, al reducir, por un mecanismo físico-químico de adsorción, la tensión superficial del agua y la tensión interfacial entre el agua y las partículas finas del conglomerado.

Otras denominaciones análogas o equivalentes: humectantes, dispersantes, desaireantes y peptizantes.

### *Modificadores de la estabilidad de volumen*

Son sustancias o productos que, contenidos en los cementos y/o añadidos al hormigón, alteran el volumen y dimensiones finales del conglomerado, así como la capacidad de variación de los mismos, en relación con los que aquél tendría normalmente en ausencia de tales modificadores.

### *Generadores de expansión*

Son modificadores de la estabilidad de volumen que, por acción química, provocan aumentos dimensionales de carácter permanente en los conglomerados.

### *Compensadores de retracción*

Son modificadores de la estabilidad de volumen (generalmente generadores de expansión) empleados en dosis y condiciones tales que la expansión producida compensa prácticamente la retracción irreversible que se produciría en ausencia de tales compensadores.

### *Impartidores de durabilidad en general*

Son sustancias o productos que, contenidos en los cementos o añadidos al hormigón, mejoran la resistencia física y/o química del conglomerado frente a alguno de los múltiples agresivos y tipos de ataque o destrucción en que aquéllas deben manifestarse.

### *Impartidores de durabilidad frente a acciones físicas*

Son sustancias o productos que confieren resistencia al hormigón frente a fenómenos de naturaleza física, internos o externos con relación al material.

### *Impartidores de durabilidad frente a acciones físicas de origen térmico*

Son sustancias o productos que confieren resistencia al hormigón frente a acciones físicas externas térmicas, tales como los ciclos alternativos hielo-deshielo y las altas temperaturas.

### *Protectores contra las heladas*

Son sustancias o productos, generalmente tensoactivos y de acción inclusora de aire, que, contenidos en los cementos y/o añadidos al hormigón, confieren a éste resistencia frente

a la destrucción causada por ciclos alternativos de helada y deshielo, o por la acción de las sales empleadas para la eliminación del hielo.

#### *Impartidores de durabilidad frente a acciones físicas de origen mecánico*

Son sustancias o productos que confieren resistencia al hormigón frente a acciones físicas de origen mecánico, bien sean externas como la erosión y la abrasión, o bien internas, como la fluencia bajo carga, el deslizamiento de las armaduras, las deformaciones, la fisuración, etc.

#### *Modificadores de la adherencia*

Son sustancias o productos que, contenidos en los cementos o añadidos al hormigón, aumentan la adherencia entre éste y sus armaduras (o entre éste y los áridos) e impiden o reducen el mutuo deslizamiento.

#### *Impartidores de durabilidad frente a acciones fisicoquímicas*

Son sustancias o productos que confieren resistencia al hormigón frente a fenómenos de naturaleza físicoquímica o química, operantes sobre el material pétreo o sobre sus armaduras, tales como la corrosión de las armaduras por causas químicas o electroquímicas, las reacciones expansivas producidas por interacción entre áridos y cemento o por sulfatos (o yeso) del medio exterior, etc.

#### *Inhibidores de corrosión*

Son sustancias o productos que, contenidos raramente en los cementos y con frecuencia en otros aditivos, y/o añadidos al hormigón armado o pretensado, protegen a las armaduras de un eventual proceso corrosivo, manteniendo al acero, en condiciones de servicio, a potenciales electroquímicos pasivos o alejados de la actividad, o impidiendo mediante algún mecanismo el desarrollo normal de la corrosión.

#### *Reductores de la reacción árido-álcali*

Son sustancias o productos que, contenidos en los cementos o añadidos al hormigón, impiden o dificultan el proceso expansivo y destructivo que se produce por interacción entre los álcalis del cemento y la sílice reactiva (ópalo) de algunos áridos.

#### *Reductores del ataque químico en general*

Son sustancias o productos que, contenidos en los cementos o añadidos al hormigón, imparten a éste resistencia química frente a ataques tales como los de los suelos y terrenos selenitosos, los del agua de mar y desagües industriales, los de las atmósferas y ambientes agresivos, etc.

#### *Impartidores de durabilidad frente a acciones bioquímicas*

Son sustancias o productos que confieren resistencia al hormigón, frente a ataques de carácter u origen bioquímico o químico producidos por procesos biológicos de naturaleza vegetal o animal, o como consecuencia de ellos, tales como las fermentaciones, las putrefacciones, los desarrollos y ciclos biológicos bacterianos, etc.

#### *Fungicidas, germicidas e insecticidas*

Son sustancias o productos que, añadidos al hormigón, impiden o dificultan, en sus res-

pectivos campos de acción específica, el desarrollo de acciones bioquímicas o químicas agresivas.

#### *Modificadores del contenido de aire*

Son sustancias o productos que, contenidos en los cementos y/o añadidos al hormigón, alteran, en uno u otro sentido, en distinta proporción y con diferente finalidad, el contenido normal de aire ocluido en el mismo.

#### *Desaireantes o Desgasificantes*

Son sustancias o productos tensoactivos que, generalmente añadidos al hormigón y más raras veces contenidos en los cementos, se disuelven y dispersan en el agua de amasado, y actuando como fluidificantes, reducen el contenido normal de aire o de gases del material, al liberar y expulsar las burbujas aprisionadas entre las partículas finas del mismo.

#### *Generadores de gas*

Son sustancias o productos que, añadidos al hormigón, producen por reacción química un desprendimiento de gas que queda incorporado en la masa de aquél, reduciendo su normal peso específico y dando lugar a materiales ligeros o celulares.

#### *Espumantes o generadores de espuma*

Son sustancias o productos tensoactivos de acción inclusora de aire que, añadidos al hormigón, se disuelven o dispersan en el agua de amasado y modifican su tensión superficial y la tensión interfacial entre el agua y las partículas finas del conglomerado, por un mecanismo fisicoquímico de adsorción, produciendo una espuma estable que queda incorporada y uniformemente repartida en el material, al que confiere una estructura alveolar.

#### *Modificadores de la penetrabilidad del agua*

Son sustancias o productos que, contenidos en los cementos, o más generalmente añadidos al hormigón, o aplicados como tratamiento superficial de éste, le confieren resistencia al paso del agua a través de su masa bien sea rápidamente, impulsada por presión, o bien lentamente, impulsada por fuerzas capilares, incrementando para ello la impermeabilidad en un caso y reduciendo la absorción capilar en otro, o produciendo ambos efectos.

#### *Impermeabilizantes (“water-proofing agents”)*

Son sustancias o productos que, contenidos en los cementos, o más generalmente añadidos al hormigón, o aplicados como tratamiento superficial de éste, le confieren resistencia al paso rápido del agua a presión a través de su masa, ejerciendo para ello como acción principal la de incrementar su impermeabilidad. Un grupo importante de impermeabilizantes es el de los plastificantes.

#### *Incrustantes (Colmatantes)*

Son impermeabilizantes de aplicación superficial, de naturaleza inorgánica, que aplicados al hormigón reaccionan con la cal de hidrólisis del cemento y dan productos que confieren impermeabilidad por colmatación de poros en un cierto espesor a partir de la superficie del material.

#### *Hidrófugos (“water-repellent agents”)*

Son sustancias o productos que, contenidos en los cementos o más generalmente añadi-



dos al hormigón, o aplicados como tratamiento superficial de éste, le confieren resistencia al paso lento del agua impulsada por fuerzas capilares a través de su masa, ejerciendo para ello como acción principal la de reducir su capacidad de absorción capilar.

#### *Endurecedores de superficie*

Son sustancias, productos o materiales cuyo empleo, ligado o no a tratamientos adecuados, permite conferir al hormigón dureza superficial y resistencia al desgaste y a la formación de polvo.

#### *Productos para curado*

Son sustancias que, aplicadas a la superficie del hormigón fresco puesto en obra, impiden o retrasan la desecación del material producida por una rápida evaporación del agua y hacen posible una hidratación normal y completa del cemento.

#### *Agentes tensoactivos*

Son sustancias o productos que, contenidos en los cementos y/o añadidos al hormigón, se disuelven o dispersan en el agua de amasado, reducen su tensión superficial y modifican la tensión interfacial entre el agua y las partículas finas del conglomerado, por un mecanismo fisicoquímico de adsorción, acompañado o no de una reacción química superficial.

#### *Fluidificantes*

Son agentes tensoactivos que, generalmente añadidos al hormigón y a veces contenidos en los cementos, modifican en el sentido previsible la reología del conglomerado fresco.

#### *Humectantes*

Son agentes tensoactivos fluidificantes que, generalmente añadidos al hormigón y a veces contenidos en los cementos, refuerzan la mojabilidad de las partículas de éstos, o inducen en ellas una mojabilidad indirecta, produciendo un efecto dispersante.

#### *Dispersantes*

Son agentes tensoactivos fluidificantes que, generalmente añadidos al hormigón y a veces contenidos en los cementos, impiden que las partículas de éstos formen asociaciones granulares cuya cohesión capilar daría lugar a grumos.

#### *Desaireantes o Desgasificantes.*

Son agentes tensoactivos fluidificantes, generalmente añadidos al hormigón y a veces contenidos en los cementos, de acción contraria a la de los colectores, y que reforzando o induciendo la mojabilidad de las partículas finas del conglomerante y/o de los áridos, como ocurre con los humectantes, provocan un efecto dispersante al inestabilizar y destruir las eventuales espumas formadas e impedir la aglomeración de dichas partículas por flotación.

### *Peptizantes*

Son agentes tensoactivos fluidificantes que, generalmente añadidos al hormigón y a veces contenidos en los cementos, ejercen una acción dispersante sobre las partículas ultrafinas de éstos, las cuales poseen tamaño micelar y naturaleza coloidal.

### *Defloculantes*

Son peptizantes.

### *Emulsificantes*

Son peptizantes.

### *Inclusores de aire*

Son agentes tensoactivos que, generalmente añadidos al hormigón en pequeñas dosis y a veces contenidos en los cementos, producen en el amasado minúsculas burbujas de aire, estables y de tamaño uniforme, las cuales quedan homogéneamente repartidas en el material, confiriendo a éste entre otras propiedades, una mayor resistencia a la destrucción por las heladas, una vez fraguado y endurecido.

### *Coletores*

Son agentes tensoactivos generalmente empleados en flotación de minerales, de acción contraria a la de los humectantes, y que exaltan la flotabilidad y la aglomeración de las partículas finas por una acción opuesta a la de las dispersantes y desairantes.

### *Espumantes*

Son agentes tensoactivos inclusores de aire que, generalmente añadidos al hormigón o a los morteros, y utilizados en dosis mayores que las de aquéllos, producen una espuma estable formada por burbujas de tamaño apreciable, la cual queda incorporada y uniformemente repartida en el material, al que confiere una estructura alveolar.

### *Hidrófugos ("water-repellent agents")*

Son agentes tensoactivos inclusores de aire que, contenidos en los cementos o más generalmente añadidos al hormigón, disminuyen la capacidad de absorción capilar de éste y le confieren resistencia al paso lento del agua impulsada por fuerzas capilares a través de su masa.

3.— Por lo que se refiere a la difusión de los conocimientos sobre el empleo y sobre la acción de los aditivos, se comenzó hace bastantes años, a partir de la publicación de un manual titulado: "El cloruro cálcico en la construcción" (4).

Se trata de un opúsculo de cien páginas dividido en dos partes, cada una de las cuales contiene dos capítulos, y cuatro anejos, además de una introducción y una lista de referencias bibliográficas. Los dos capítulos de la primera parte están dedicados respectivamente a la exposición de datos generales físicos y químicos del cloruro cálcico como especie química y como producto comercial; los dos capítulos de la segunda parte se ocupan respectivamente del cloruro cálcico como aditivo para el hormigón en masa y como producto para el tratamiento del hormigón endurecido y para otras aplicaciones. Los anejos son extractos de las normas ASTM sobre los diversos empleos del cloruro cálcico para el hormigón. Las publicaciones consultadas son las de Imperial Chemical Industries

(Londres), de la Dow Chemical Company (U.S.A.), del Solvay Technical and Engineering Service (U.S.A.), del Calcium Chloride Institute (U.S.A.), de la Calcium Chloride Association (U.S.A.), del Highway Research Board (U.S.A.), etc.

A partir de este momento el cloruro cálcico como aditivo para el hormigón ha sido objeto de una atención casi constante por parte del I.E.T.c.c., no solamente en el aspecto de la información, sino también desde el punto de vista de la investigación experimental, como se indica más adelante.

La segunda publicación a título informativo fue una monografía titulada "Corrosión de las armaduras en los hormigones armados y pretensados" (5).

Esta publicación trata el problema general de la corrosión de las armaduras de los hormigones armados y más particularmente de los pretensados. Expone los principios generales, las causas y los mecanismos de la corrosión química y electroquímica; los factores que afectan a la corrosión de las armaduras, entre los cuales se considera el cloruro cálcico, cuya posible acción corrosiva se trata con amplitud; los criterios para la interpretación y valoración de los resultados de los ensayos sobre corrosión de armaduras, y los medios de protección contra la corrosión.

Por último, a finales de 1967 el autor de este informe tuvo ocasión de dar en Barcelona una conferencia con el título de "Influencia de los aditivos aceleradores para el hormigón en distintos aspectos del fraguado del cemento" (3).

Después de hacer una exposición general acerca de las definiciones y de la clasificación de los aditivos, se estudian con mayor detalle los modificadores del fraguado y del endurecimiento, y más particularmente los aceleradores. Entre éstos el cloruro cálcico suscita, naturalmente, un interés especial. Se tratan los efectos secundarios del cloruro cálcico; la dosis óptima como acelerador; la acción química sobre el cemento portland; las acciones sobre el fraguado y el endurecimiento, distintas de la aceleración; los casos en que debe evitarse el empleo del cloruro cálcico.

Los aspectos notables comunes a estas publicaciones son las observaciones siguientes, hechas de una forma intencionadamente reiterativa para llamar mejor la atención de los lectores sobre su importancia:

- a) la acción de un aditivo no es, en general, única y específica con respecto a una finalidad; por el contrario, al lado de su acción principal el aditivo puede ejercer otras acciones secundarias, favorables o perjudiciales;
- b) la acción de un aditivo puede ser positiva o negativa en un determinado aspecto, dependiendo de la dosis, de las condiciones de empleo y de la naturaleza de los cementos a los cuales se añade. Por consiguiente, la vigilancia de la dosificación debe ser muy estricta;
- c) hay límites (superiores y/o inferiores) para las dosis de los aditivos. Estos límites deben establecerse después de una experimentación suficientemente amplia, y deben especificarse en las normas (si las hay) o en las indicaciones para el empleo;
- d) en caso de duda o a falta de tales indicaciones es indispensable llevar a cabo una experimentación previa en las mismas condiciones reales de empleo;

- e) la utilización de un aditivo exige materiales y ejecución de alta calidad, puesto que los aditivos no son una panacea que corrige defectos de otros componentes del hormigón o de la puesta en obra del mismo;
- f) la distribución del aditivo debe ser uniforme en toda la masa del hormigón, etc.

4.- Desde el punto de vista de la investigación, los dos aspectos a los que el I.E.T.c.c., ha dedicado una atención especial son: uno, la retracción de las pastas puras y de los morteros que contienen aditivos; otro, la aceleración del fraguado y del endurecimiento de pastas puras, de morteros y de hormigones por medios químicos, aunque en este campo se hayan considerado también los medios físicos (tratamientos térmicos) (6) (7).

Por lo que respecta a la retracción, hace mucho tiempo se estudió la acción de los tensoactivos del tipo de los ligninsulfonatos (8) y muy recientemente la acción del cloruro cálcico (9). Algo menos antiguo que el primero de estos trabajos es el que (10), habiendo sido puesto al día con posterioridad (11), versa sobre la acción del yeso como aditivo del clínker, en la retracción de los cementos.

Las consideraciones más importantes que pueden hacerse acerca de estos estudios pueden resumirse como sigue:

A. En relación con la retracción:

1) Las dimensiones (el volumen) de un sólido dependen de un equilibrio entre las fuerzas elásticas que le confieren rigidez, y las fuerzas de superficie que tienden a hacerle adoptar la forma esférica y a anular la porosidad, siendo tanto más eficaces cuanto mayor es la superficie sobre la que actúan. El aumento de estas últimas fuerzas intensifica los contactos entre las partículas sólidas y da lugar a una retracción parcialmente irreversible. La evaporación de agua en los sólidos porosos de estructura capilar hace aumentar las fuerzas superficiales y produce una retracción más o menos reversible. La adsorción de gases y vapores tiende a reducir la tensión superficial y las áreas de contacto entre las partículas de tamaño submicroscópico, y desplazan el equilibrio en favor de las fuerzas elásticas, lo cual produce una expansión que puede neutralizar total o parcialmente la retracción. Por otra parte, la adsorción de líquidos con grupos polares hidrófilos modifica los fenómenos de condensación capilar y de adsorción superficial; los agentes tensoactivos, contribuyendo a reducir la tensión superficial del agua en los capilares, hacen disminuir la compresión inducida que produce la retracción.

Estos efectos, actuando en una misma dirección, pueden influir sobre la magnitud de la retracción reversible, así como sobre la formación y propagación de las fisuras debidas a la retracción. Este es el resultado que se puede esperar de la acción de los ligninsulfonatos y que ha sido puesto en evidencia experimentalmente.

2) Por el contrario, las sustancias inactivas desde el punto de vista de la acción capilar, es decir, las que son adsorbidas negativamente en la interfase aire-líquido (electrolitos), deben producir el efecto opuesto: aumentar la retracción. A este respecto hay que decir que, en general, el cloruro cálcico aumenta efectivamente la retracción (9).

La importancia del aumento de la retracción producida por el cloruro cálcico depende de la naturaleza (composición y constitución) de los cementos a los que aquél se añade, y se ha observado que los cementos más sensibles a su acción son los más ricos en fase ferrítica y los menos sensibles son los cementos blancos, pobres en óxido férrico y mucho más ricos en alúmina.

Esto puede significar que se produce un efecto retractivo del cloruro cálcico por su acción preferente sobre la fase ferrítica de los cementos con alto contenido de hierro, y que este efecto no puede ser bien compensado por la interacción del yeso con los aluminatos cálcicos, poco abundantes en estos cementos. En el caso de los cementos blancos, por el contrario, la acción del yeso sobre los aluminatos cálcicos es mucho más importante que la acción del cloruro sobre las ferritas, prácticamente inexistentes. Otra posibilidad es que la naturaleza (física y química) de los aluminatos cálcicos en los cementos blancos sea probablemente diferente de la de los aluminatos cálcicos de los cementos ricos en hierro, lo cual puede explicar un comportamiento diferencial de los dos tipos de cemento frente a la acción del yeso y más particularmente de la del cloruro cálcico, dando lugar a compuestos de naturaleza y de estructura asimismo diferentes, en particular por lo que se refiere a la retracción. Asimismo hay que considerar una posible influencia de los diferentes compuestos formados, y/o de sus diversas proporciones en uno u otro caso, sobre la estructura del gel de los silicatos (tobermorita), lo cual puede influir también sobre la retracción. En todo caso, parece que las acciones químicas son secundarias y que el factor más importante es la influencia sobre la estructura general de la pasta hidratada, en lo que respecta a su estructura fibrosa o laminar, a la distribución de los poros capilares y de gel según su tamaño, y a la relación gel/espacio.

Finalmente, hay que tener en cuenta la diferencia entre la retracción inicial plástica y la retracción final hidráulica, cuya suma es la retracción total. Se puede pensar que todo factor que aumente la retracción plástica inicial debe producir una disminución de la retracción hidráulica final, admitiendo que la suma de las dos retracciones (la retracción máxima total) debe ser constante. A este respecto hay que considerar que el cloruro cálcico puede reducir la retracción plástica y, por consiguiente, aumentar la retracción hidráulica, mientras que el yeso puede ejercer una acción contraria.

La confirmación de unas u otras de estas hipótesis de trabajo está en estudio y en vías de experimentación.

**3)** Por lo que respecta al yeso como aditivo retardador del fraguado del clínker, se sabe de la existencia de una proporción óptima que, a igualdad de todo lo demás, da las mayores resistencias mecánicas a tracción y a compresión. Este contenido óptimo depende ante todo de la constitución del clínker y más particularmente de la proporción de aluminatos y del estado cristalino o amorfo (submicrocristalino o vítreo), de las fases que contienen alúmina. El aluminato tricálcico  $C_3A$  parece ser la más activa de estas fases frente al yeso.

El contenido óptimo de yeso corresponde muy aproximadamente al de los cementos llamados "correctamente retardados". Este contenido confiere a los cementos, además de las resistencias mecánicas más elevadas, una mayor estabilidad y, más particularmente, una retracción mínima. Se ha podido comprobar que el contenido óptimo de yeso corresponde, más o menos (y dependiendo de otros factores tales como la finura de molido, el contenido de álcalis y el estado amorfo o cristalino de las fases intersticiales del clínker —función de la velocidad de enfriamiento—), a la cantidad precisa para transformar el aluminato tricálcico en monosulfoaluminato tricálcico hidratado (10) (11).

Esta proporción corresponde, a su vez, a valores de  $SO_3$  superiores a los especificados en las normas como límites máximos permisibles; en particular, para clínkeres de contenido medio o elevado de  $C_3A$ . Este es el caso de la mayor parte de los clínkeres comerciales españoles, y esta es la razón por la que el máximo  $SO_3\%$  ha sido elevado de 2,5

a 4 en la nueva edición de las normas españolas para cementos, de 1961. Esta elevación se ha mantenido en una revisión posterior de estas normas en 1964, en vista de la confirmación general de la hipótesis, a través de los resultados prácticos obtenidos. Surge la cuestión de si este criterio no sería aplicable igualmente en otros países, en particular para cementos cuyo contenido de aluminatos es normalmente elevado, tales como los cementos blancos, y tanto más, cuanto que, como se ha señalado antes, son más sensibles a la acción del yeso, incluso en presencia de cloruro cálcico, y apenas sensibles a la acción del cloruro, desde el punto de vista de la retracción. Habida cuenta asimismo de que la retracción (y la fisuración) es mucho más importante en el caso de los cementos blancos, dado que son utilizados para elementos constructivos en los que la estética y el aspecto juegan un papel decisivo. De hecho, algunos otros países han elevado el límite máximo de  $\text{SO}_3$  de los cementos normalizados, después de 1955 e incluso después de 1961 (12).

B. Con relación a la aceleración del fraguado y del endurecimiento:

1) En 1958 el I.E.T.c.c. publicó una monografía sobre la acción del cloruro cálcico a este respecto (13). El trabajo, orientado especialmente hacia la prefabricación en hormigón, estaba constituido por tres partes: una introducción, una parte experimental —la más importante— y la discusión de resultados y conclusiones. La parte experimental se dividía, a su vez, en dos capítulos: uno dedicado a ensayos de laboratorio; otro a experimentación en obra. Además de los tiempos de fraguado de las pastas y de las resistencias a tracción y a compresión de los morteros a plazos cortos (1 a 6 horas) y a plazos largos (hasta 28 días) en función del contenido del cloruro cálcico (de 0 a 3 por ciento con relación al peso del cemento) se estudiaron las variaciones dimensionales de las pastas puras y la corrosión de las armaduras de los hormigones armados.

Como en el caso del yeso considerado como aditivo del clínker, existe igualmente un contenido óptimo de cloruro cálcico para obtener las resistencias más elevadas. El contenido óptimo depende principalmente de la naturaleza del cemento (proporción de aluminato tricálcico) y de la proporción de yeso. En vista de estos resultados se ha introducido el concepto de “cemento correctamente adicionado de cloruro cálcico”, paralelo al de “cemento correctamente retardado”. Un cemento “correctamente adicionado de cloruro cálcico” sería aquel cuyo contenido de esta sal fuese el necesario para transformar en cloroalúmina cálcico el  $\text{C}_3\text{A}$  restante, después de la fijación en forma de monosulfoaluminato, de todo el yeso contenido en el cemento. Es decir, parece que la suma de yeso y de cloruro cálcico en un cemento debería ser tal que el aluminato tricálcico se transformase completamente en monosulfoaluminato y monocloro-aluminato hidratados.

El ahorro de tiempo en la prefabricación de elementos de hormigón, que puede ser obtenida con el empleo del cloruro cálcico como acelerador es muy notable: en algunos casos, los 5/6 del tiempo necesario para desmoldar o desencofrar, lo cual permite economizar espacio y moldes.

2) A base de algunos de los estudios ya mencionados (10) (13) se preparó en 1958 un informe interno, no publicado. Este trabajo fue objeto de un premio de investigación instituido por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, de España (14). El informe, titulado “Mejora de la productividad en las industrias del cemento y de la construcción” hacía resaltar aspectos técnicos de la fabricación del cemento, desde el punto de vista de la producción y de la calidad, así como aspectos económicos paralelos; subrayaba igualmente aspectos técnicos y económicos relacionados con la prefabricación de hormigón. Todos estos aspectos se relacionaban a su vez con la utilización más racional de los aditi-

vos, bien sea del clinker —yeso— en el primer caso, o bien del hormigón —cloruro cálcico— en el segundo.

5.— En cuanto al futuro de los estudios y de la investigación sobre aditivos, a base de un reconocimiento al menos parcial de su necesidad, es relativamente fácil prever las tareas principales, a la luz de lo expuesto y concluido en reuniones y coloquios precedentes (coloquios RILEM en Bruselas y París, enero 1966 y agosto 1967; coloquios CEMBUREAU —Grupo de Enlace— en Stuttgart, abril 1964; en Wesham Springs, octubre 1964; en Madrid, 1965; en Düsseldorf, noviembre 1966 y en Wildegg, noviembre 1967), y de los anejos y notas a los “standards newsletters”, “technical newsletters”, “form letters”, etc., del CEMBUREAU, así como de los informes y notas de los distintos laboratorios interesados en este tema. Igualmente es fácil deducir de ello los puntos delicados ligados a algunos aspectos del tema y que son difíciles de resolver a causa de su propia naturaleza, puesto que rebasan los aspectos puramente científicos y técnicos para entrar en dominios de interés económico y comercial.

En lo que respecta a la terminología, las designaciones, abreviaturas y definiciones de los aditivos, se tiene la opinión de que sería posible llegar a una solución común aceptable, a base de una confrontación de los diversos puntos de vista de los diferentes organismos interesados. Un ejemplo de estos puntos de vista es el anteproyecto de definiciones expuesto en el punto 2 de este informe. Por supuesto que existen ya otros precedentes y que puede haber aún otros sucesivos, más o menos semejantes a éste. La clasificación puede ser más difícil por razones evidentes (acciones o efectos múltiples —o contrarios, según la proporción— de los aditivos) pero, por otra parte, no hay razón que impida establecer, en lugar de una sola clasificación rígida, clasificaciones diferentes según criterios distintos, aplicables según las circunstancias o las conveniencias. Un ejemplo de ello es el dado en los cuadros del punto 2 antes citado.

Otro problema es el de los ensayos de los aditivos, el cual puede presentar aspectos particulares como el de los ensayos de laboratorio, o en obra, o de recepción, o de control, o de calidad; o como el de los materiales con los cuales deben realizarse los ensayos (pasta, morteros, hormigones); o como los de la naturaleza de los propios ensayos en sí (fraguado, resistencias, estabilidad frente a los expansivos, retracción, durabilidad, resistencia al hielo, corrosión, etc.); o como el de los ensayos obligatorios siempre, o potestativos y facultativos.

Los ensayos tienen como consecuencia las especificaciones (limitaciones de contenidos máximos permisibles para los aditivos) lo cual supone un problema aún más difícil, puesto que se tratará, en general, de valores variables con relación a la naturaleza de los componentes normales del hormigón (cementos, áridos); con relación a su dosificación e incluso con relación a la naturaleza del conglomerante utilizado. En estas circunstancias, ¿cuál es el valor a adoptar como límite máximo?: ¿la media?; ¿el valor más bajo de todos estos valores variables? Si se añade que la acción principal de un aditivo puede cambiar de signo según la dosificación, hay que prever que será prácticamente imposible imponer límites máximos fijos a los contenidos de la mayoría de los aditivos.

Se sustenta la opinión de que el estudio de los métodos debe preceder a la implantación de ensayos normalizados, y aún más a la fijación de límites máximos, cuando esto sea factible.

Si las dificultades relativas a los métodos de ensayo y a las especificaciones impiden la

implantación fácil y rápida de normas, la falta de éstas puede compensarse parcialmente con una redacción de recomendaciones transitorias, previendo incluso que algunas de éstas queden definitivamente como recomendaciones finales y no puedan llegar a alcanzar el rango de normas correspondientes.

Las normas (cuando las haya) y las recomendaciones deberán ser objeto de una tarea educativa de gran difusión y a largo plazo. Esta tarea podría concebirse con un criterio ecléctico, según el cual deberían hacerse destacar, no sólo los aspectos favorables de los aditivos, sino también, y tal vez más intensamente, los aspectos desfavorables y sus consecuencias (corrosión, retracción, fisuración, etc.). Dado que el componente más activo (en general el único activo) del hormigón es el conglomerante, se intenta generalmente atribuirle la responsabilidad de los defectos del hormigón, más que de atribuir esta responsabilidad a otros componentes o de hacerla compartir con ellos, o de tomar en consideración posibles e incluso frecuentes defectos de ejecución o de puesta en obra. Por tal razón la tarea educativa sobre el empleo racional de los aditivos podría y debería ser realizada por la industria cementera, es decir, por diferentes asociaciones cementeras nacionales. En este aspecto, los laboratorios de las fábricas y los laboratorios centrales de grandes empresas que reúnan varias fábricas, además de los laboratorios de las asociaciones de la industria cementera deberían estar equipados con medios experimentales para hacer ensayos, estudios e investigaciones acerca del empleo de los aditivos en diferentes condiciones particulares, y para poner a disposición de los usuarios del cemento sus servicios técnicos en esta especialidad. Por supuesto, que la primera obligación de las fábricas de cemento que añaden aditivos a los productos de su fabricación es la de indicar de una forma precisa y ostensible sobre los sacos o recipientes, la naturaleza y la dosis del aditivo añadido, y las contraindicaciones para el empleo del cemento que lo contiene; y la de recomendar igualmente la lectura atenta de las instrucciones de empleo del aditivo (teniendo en cuenta que las reglas no tienen sino un valor estadístico), así como la realización de ensayos previos a la utilización del cemento, en el caso de que falte información.

Es evidente que la investigación sobre aditivos es prácticamente inagotable. Es asimismo evidente que la industria (la gran industria) de aditivos organiza su propia investigación, pero sólo en general sobre los productos comerciales de su producción y en el aspecto de las aplicaciones tecnológicas y prácticas; más raramente en el aspecto científico, fundamental o teórico. Está claro que en el dominio del empleo de los aditivos la ciencia no basta, pero igual sucede en lo que respecta al empirismo, desde el punto de vista del conocimiento de las causas y del mecanismo de los fenómenos. Las dos clases de investigación, la teórica, fundamental o más científica, de una parte, y la de aplicación práctica, más tecnológica, de la otra, son igualmente necesarias. La primera, llevada a cabo sobre productos químicos puros, con conglomerantes hidráulicos puros y bien definidos, e incluso mejor con los constituyentes puros de dichos conglomerantes, puede ser realizada preferentemente por los laboratorios de investigación de las asociaciones de la industria cementera; debe estudiar la acción de los aditivos paralelamente al fenómeno general de la hidratación, en todos sus aspectos particulares. La otra investigación, realizada sobre productos comerciales y con toda clase de conglomerantes comprendidos en las normas, debe ser llevada a cabo preferentemente por los laboratorios de las industrias de aditivos, probablemente en colaboración con los laboratorios de las fábricas o de los grupos de fábricas de cemento y con los laboratorios de las empresas constructoras y de obras públicas; esta investigación debe estudiar los efectos de los aditivos desde el punto de vista de los aspectos tecnológicos prácticos de la utilización de los mismos. Bien entendido que estos dos tipos de investigación y las organizaciones que las realizan deben estar sujetos a una estrecha y constante intercomunicación.



Se cree que todos los aspectos de los estudios presentes y futuros sobre aditivos, acabados de analizar: terminología, definiciones y clasificaciones; ensayos; normas; especificaciones y recomendaciones; educación e investigación, deben abordarse individualmente y a escala nacional, con una gran libertad, pero con la intención de llegar a un criterio internacional unificado que deberá resultar de un cambio periódico y frecuente de ideas y de experiencias, hecho a través de las organizaciones más adecuadas, tales como el Grupo de Estudio y el Grupo de Enlace del CEMBUREAU, la Comisión de Ensayos de Cementos y Hormigones de la RILEM y el Comité Técnico TC 74 de la ISO, como más destacados.

En lo que respecta a España, la tarea principal del I.E.T.c.c. en el momento presente y para el futuro es, por razones particulares, proseguir el tema de la educación sobre el empleo de aditivos, y tratar de llegar a un acuerdo nacional en cuanto a las definiciones, clasificaciones y recomendaciones, y más tarde al establecimiento de especificaciones o de normas, siempre en la medida de lo posible. En el campo de la investigación la tarea sería continuar igualmente en un futuro próximo el estudio fundamental de la acción de los modificadores de fraguado (productos químicos puros) con cementos portland y con constituyentes puros de estos cementos (particularmente los aluminatos y los ferritoaluminatos cálcicos), utilizando técnicas y métodos tanto convencionales como originales, y en el cuadro del tema general de la hidratación, y estudiar eventualmente el problema de la corrosión de las armaduras por la acción de algunos tipos de aditivos, con la finalidad de establecer un método para predecir o prever el comportamiento de las armaduras frente a tales aditivos.

Se aprovecha esta ocasión para pedir a los especialistas dedicados a este tipo de materias, toda clase de indicaciones y opiniones sobre ellas, en la seguridad de que serán bien recibidas. Los resultados de estos estudios serán posteriormente publicados en detalle.

A título de ejemplo se plantea la siguiente cuestión a los especialistas en problemas de corrosión de armaduras en el seno del Grupo de Enlace del CEMBUREAU: frecuentemente se oye hablar de la falta de aptitud de los métodos electroquímicos —curvas de polarización— para estudiar el fenómeno corrosivo de las armaduras del hormigón; por el contrario, se ha oído hacer la apología de métodos mucho más empíricos. La razón aducida es que los resultados de los métodos electroquímicos no corresponden, en general, al comportamiento real de las armaduras, en tanto que este comportamiento está mejor representado por los resultados de los otros métodos. Por otra parte, es conocido el hecho de que algunos prestigiosos laboratorios han desarrollado y puesto a punto métodos, ya en práctica, para prever el comportamiento de las armaduras frente a la acción de los aditivos; estos métodos, de naturaleza electroquímica pura, se basan en las curvas de polarización anódica de las armaduras en presencia de los aditivos objeto de estudio.

La solución correcta del problema es probablemente, como de ordinario, una solución ecléctica, según la cual se aconseja la utilización de más de un método en este tipo de estudios. Hay que considerar igualmente las condiciones en las cuales se realizan los ensayos electroquímicos, a fin de que los resultados se aproximen lo más posible a los de comportamiento real de las armaduras. Esta es nuestra opinión y agradeceríamos mucho recibir otras opiniones, así como respuestas a la pregunta principal: ¿es lícito rechazar a priori los métodos electroquímicos basados en las curvas de polarización para estudiar el comportamiento probable de las armaduras frente a la corrosión eventualmente imputable a un aditivo?

## REFERENCIAS

- (1) J. CALLEJA: "Aditivos para el hormigón". Manuales del I.E.T.c.c. En vías de publicación.
- (2) J. CALLEJA: "Anteproyecto de definiciones y clasificación de los aditivos". Informe interno del I.E.T.c.c. Madrid, 1967.
- (3) J. CALLEJA: "Influencia de los aditivos aceleradores del endurecimiento del hormigón en diversos aspectos del fraguado del cemento". Conferencia en el Instituto Químico de Sarriá (Barcelona), noviembre 1967.
- (4) J. CALLEJA: "El cloruro cálcico en la construcción". Manuales del I.E.T.c.c. Madrid, 1957.
- (5) J. CALLEJA: "Corrosión de armaduras en los hormigones armados y pretensados". Monografía 256 del I.E.T.c.c. Madrid, 1966.
- (6) J. CALLEJA: "Tratamientos térmicos del hormigón". *Materiales de Construcción (últimos avances)*. (I.E.T.c.c.). Núm. 85. Madrid, 1958.
- (7) J. CALLEJA: "Tratamientos térmicos del hormigón". Monografía 269 del I.E.T.c.c. Madrid, 1967.
- (8) J. CALLEJA: "Influencia de la adición de determinados agentes tensoactivos sobre la retracción de pastas y morteros de cemento portland". XXVIII Congreso Internacional de Química Industrial. Madrid, 1955.
- (9) J. CALLEJA, J. TOBÍO, B. BACLE y A. GARAY: "Influencia de la adición de cloruro cálcico sobre la retracción de pastas puras de cemento portland". Coloquio Internacional RILEM-CEMBUREAU sobre retracción de hormigones hidráulicos. Madrid, marzo 1968.
- (10) J. CALLEJA: "Influencia del contenido de yeso del cemento portland sobre la retracción de pastas, morteros y hormigones". III Reunión Internacional sobre Reactividad de Sólidos. Madrid, 1957.
- (11) J. CALLEJA: "El yeso como constituyente de los conglomerantes hidráulicos". I Congreso Internacional sobre las Obras Públicas en Terrenos Yesíferos. Madrid, 1962.
- (12) J. CALLEJA: "Puntos de vista sobre el contenido de yeso de los cementos portland". *Revista de Ciencia Aplicada*, núm. 107. Madrid, 1965.
- (13) J. CALLEJA: "El cloruro cálcico como acelerador en la prefabricación del hormigón". Monografía 185 del I.E.T.c.c. Madrid, 1958.
- (14) J. CALLEJA: "Mejora de la productividad en las industrias del cemento y de la construcción". Premio "JUAN DE LA CIERVA", de Investigación aplicada, del C.S.I.C. Madrid, 1958.